中国生态农业学报 2016 年 6 月 第 24 卷 第 6 期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, Jun. 2016, 24(6): 829−836



DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.150902

# 亚热带典型农业小流域井水水质季节变化与空间分布特征*

罗 巧[1,2,3] 李 勇[1,3**] 吴金水[1,3]

(1. 中国科学院亚热带农业生态研究所/亚热带农业生态过程重点实验室 长沙 410125;
2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 中国科学院长沙农业环境观测研究站 长沙 410125)

**摘 要** 井水是亚热带农业区域农民的饮用水源，其水质状况直接影响到当地农民的身体健康。本文选取亚热带典型农业小流域中井水铵态氮($NH_4^+$-N)、硝态氮($NO_3^-$-N)、总氮(TN)和总磷(TP)为研究对象，采用地统计学方法，分析其季节变化和空间分布特征。结果表明，研究区农户井水中 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量在全年 4 个季节的平均值分别为 0.05~0.10 mg(N)·L$^{-1}$、3.0~4.9 mg(N)·L$^{-1}$、3.4~5.1 mg(N)·L$^{-1}$ 和 0.03~0.17 mg(P)·L$^{-1}$，超标率分别为 2.3%、10.4%、9.5%和 7.9%。在季节动态变化上，$NH_4^+$-N 在全年变化不显著($P>0.05$)，这主要与土壤的吸附有关；而 $NO_3^-$-N、TN 和 TP 均在夏季达到最高，春季最低，并且两个季节之间的变化具有显著性($P<0.05$)，这主要与农业施肥活动和降水条件有关。在空间变异性上，$NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量在各季节的块金值与基台值的比值都为 0，并且各变量在各季节的变程各不相同，说明这 4 个变量在各季节分别在不同尺度范围内表现出较强的空间自相关性。在空间分布上，$NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量都具有斑块状分布，而斑块的位置、大小和形状各不相同。$NO_3^-$-N 和 TN 在全年的空间分布与研究区地形和土地利用方式有关，在东南部和西南部地势较低的水稻种植区含量较高，而在北部地势较高的林地含量较低。而 $NH_4^+$-N 和 TP 的空间变异系数高于 $NO_3^-$-N 和 TN，这主要是由于 $NH_4^+$-N 易被土壤吸附，而磷素在土壤中易被固定，迁移较困难，导致 $NH_4^+$-N 和 TP 在不同地方的含量差异比较大。地形、水文气候条件、土壤类型、土地利用方式和农业施肥等是造成亚热带农业区域井水水质季节动态变化和空间分布格局差异的主要因素。

**关键词** 亚热带 农业区域 井水 水质 氮 磷 土地利用 地统计学
**中图分类号:** X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2016)06-0829-08

# Seasonal dynamics and spatial distribution of well water quality in a small typical agricultural catchment in subtropical China*

LUO Qiao[1,2,3], LI Yong[1,3**], WU Jinshui[1,3]

(1. Key Laboratory of Agro-Ecological Processes in Subtropical Regions, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Changsha Research Station for Agricultural & Environmental Monitoring, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China)

**Abstract** Well water is the main source of drinking water in subtropical agricultural regions in China, and its quality is critical for human health. In this paper, we carried out a geostatistical analysis to investigate the seasonal changes and spatial variability in the concentrations of ammonium nitrogen ($NH_4^+$-N), nitrate nitrogen ($NO_3^-$-N), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in domestic well water in a typical agricultural catchment in southern China. Our results showed that the

* 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2012CB417105)资助
** 通讯作者: 李勇，研究方向为流域观测与模拟。E-mail: yli@isa.ac.cn
罗巧，研究方向为流域水文、非点源污染模拟。E-mail: qiaoluo910@126.com
收稿日期: 2015−08−12 接受日期: 2016−01−07
* Funded by the National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2012CB417105)
** Corresponding author, E-mail: yli@isa.ac.cn
Received Aug. 12, 2015; accepted Jan. 7, 2016

average concentrations of $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP in spring, summer, autumn and winter of 2013–2014 were in the ranges of 0.05–0.10 mg(N)·L$^{-1}$, 3.0–4.9 mg(N)·L$^{-1}$, 3.4–5.1 mg(N)·L$^{-1}$ and 0.03–0.17 mg(P)·L$^{-1}$, respectively. The observed concentrations of $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP exceeded the national standards in terms of frequency by 2.3%, 10.4%, 9.5% and 7.9%, respectively. Temporally, $NO_3^-$-N, TN and TP were significantly ($P < 0.05$) higher in summer and lower in spring, mainly resulting from paddy rice fertilization and precipitation. On the contrary, there was no significant difference in seasonal concentrations for $NH_4^+$-N, mainly due to soil retention. In terms of spatial variability, these four variables were strongly auto-correlated in space and with different spatial ranges for different seasons. In terms of spatial distribution, the high $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP concentrations were distributed as patches, even though their locations, sizes and shapes varied from one another. The concentrations of $NO_3^-$-N and TN were high in the southeast and southwest of the catchment, where rice was cultivated in the low topography. But the concentrations of $NO_3^-$-N and TN were low in the north, where there was forest plantation on the high topography. This result suggested that the spatial distribution of $NO_3^-$-N and TN in well water were related to topography and land use type in the catchment. The spatial coefficients of variation of $NH_4^+$-N and TP were higher than those of $NO_3^-$-N and TN. This was mainly attributed to the strong adsorption and immobilization of $NH_4^+$-N and phosphate in the soil matrix, resulting in the differences in $NH_4^+$-N and TP concentrations at different locations. The main factors affecting the seasonal change and spatial variability of well water quality in subtropical agriculture region were topography, regional hydrological and climatic conditions, soil types, land use types and agricultural fertilization.

**Keywords** Subtropical zone; Rural area; Well water; Water quality; Nitrogen; Phosphorus; Land use; Geostatistic



20 世纪 60 年代以来，对农业非点源水污染的研究及相关治理成为国际环保界普遍关注的新话题。对于广大农村而言，氮磷的过量施用、未处理含氮磷废水的排放、养殖废水的不合理灌溉等，均可导致地下水中氮磷浓度上升。目前地下水氮磷污染问题成为世界范围内一个重要的环境问题[1–2]。地下水污染不仅影响社会经济的发展，还威胁人们的日常生活和身体健康。世界卫生组织规定饮用水中硝酸盐氮浓度不能超过 10 mg(N)·L$^{-1}$。当饮用水中硝酸盐氮浓度高于 10 mg(N)·L$^{-1}$ 时，婴儿饮用后可能患高铁血红蛋白症，出现黏膜变蓝以及消化和呼吸系统疾病。硝酸盐在转化过程中形成的亚硝酸胺等具有致癌、致畸和致突变作用[3–4]。铵态氮除了与水的臭、色密切相关，造成水的感官水质指标不达标外，在一定条件下也可以通过转化为亚硝酸盐和硝酸盐从而对人体造成危害[5]。饮用水中过高的磷会降低人体对钙和维生素 D 的吸收，对老年人的身体健康不利[6]。我国 95%以上的农村人口直接饮用地下水[7]。因此，对农村居民饮用井水中氮、磷含量的研究显得尤为重要。

近年来，国内外很多学者在地下水氮磷污染方面做了大量的研究。Clague 等[8]利用 $NO_3^-$中 $^{15}N$ 和 $^{16}O$ 含量来分析地下水中 $NO_3^-$的来源。Schilling 等[9]在 Cedar 泛滥平原将土地利用方式从草地转为作物种植后，发现地下水 $NO_3^-$-N 浓度从 0.5 mg(N)·L$^{-1}$ 增加到 25 mg(N)·L$^{-1}$，最高值可达 70 mg(N)·L$^{-1}$。Wang 等[10]利用玉米芯作为基质研究了 $NO_3^-$-N 的去除。Assegid 等[11]通过地下水水位的波动，利用地理加权多元分析来预测地下水中水溶性磷的浓度。以上研究主要集中在地下水氮磷污染源识别、影响因素、污染的去除工艺以及污染物在农田区域迁移转化规律研究等，对在流域尺度上农村地下水氮磷浓度的时空变异研究较少，忽略了地下水污染的时间与空间分布特征。为此，本研究选取亚热带典型农业小流域(金井流域)农户井水中 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 的含量为研究对象，分析其季节变化和空间分布特征，探索影响该流域井水水质的主要因素，为流域环境管理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区金井流域位于湖南省长沙市东北约 50 km，为湘江一级支流捞刀河的上游，地处长沙县金井镇境内，地理范围为 27°55′~28°40′N，112°56′~113°30′E (图 1)，流域面积为 105 km$^2$。该区属于典型亚热带湿润季风气候，年平均降水量 1 200~1 500 mm，主要集中在 4—10 月，年平均气温 17.2 ℃，无霜期 274 d，年日照时数 1 663 h，相对湿度 80%左右。研究区内地形呈北高南低的趋势，海拔在 43~460 m，属于湘中丘陵盆地向洞庭湖平原的过渡地带。主要水系包括金井河、脱甲河和观佳河。主要土壤类型为红壤和水稻土，土壤母质以花岗岩和板页岩风化物居多。土地利用方式主要为林地和水田，分别占 65.5% 和 26.6%，林地多分布于海拔较高的丘陵地区，水田主要分布于海拔较低的河道两侧以及丘陵区的沟道内。林地植被类型以马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)、杉木[*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook.]、油茶(*Camellia oleifera* Abel.)等人工植被为主，原生

的亚热带常绿阔叶林覆盖率较低。水田多种植双季稻, 早稻一般在 4 月底抛秧, 7 月中旬收割, 然后种植晚稻, 并于 10 月中旬收割。水田在分蘖末期(早稻: 5 月底, 晚稻: 8 月中旬)和收割前一周(早稻: 7 月初, 晚稻: 10 月初)排水晒田, 其余时间处于淹水状态。一季水稻施肥两次, 即抛秧前(早稻: 4 月底, 晚稻: 7 月中旬)施用基肥, 分蘖期(早稻: 5 月中旬, 晚稻: 8 月初)追肥。其中基肥为氮磷钾复合肥或者尿素, 氮磷施用量分别为 112 kg(N)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$ 和 33 kg(P)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$, 追肥主要为尿素, 施用量为 75 kg(N)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$。因此, 水田的肥料施用量约为 374 kg(N)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$ 和 66 kg(P)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$。近些年, 大量梯田形式的茶园代替了原有的马尾松林, 其施肥量分别为 450 kg(N)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$ 和 30 kg(P)·hm$^{-2}$·a$^{-1}$, 分别在采茶前(3 月中旬)施用尿素, 12 月中旬施用菜籽饼。

### 1.2　样品采集与测定方法

根据研究区地形和土地利用特征, 在流域内分散布点, 主要从经常使用的民井中选择布设监测点, 并力求在全流域均匀分布, 以求全面、准确地反映流域井水氮磷浓度的空间分布及季节变化特征。水质监测点布设如图 1 所示。水样采集时间为 2013 年 4 月、2013 年 7 月、2013 年 11 月以及 2014 年 1 月共 4 次, 分别代表春季、夏季、秋季和冬季, 总计获得 481 个水样。采集的水样冷藏于冰箱(4 ℃)中, 并于一周内测定完毕。检测指标包括铵态氮($NH_4^+$-N)、硝态氮($NO_3^-$-N)、总氮(TN)以及总磷(TP)。其中 $NH_4^+$-N 和 $NO_3^-$-N 采用流动注射仪(Tecator FIA Star 5000 analyzer, Foss Tecator)直接测定, TN 采用碱性过硫酸钾消解–流动注射仪测定, TP 采用过硫酸钾消解–钼蓝比色–紫外分光光度法(UV-2450, SHIMADZU)测定。

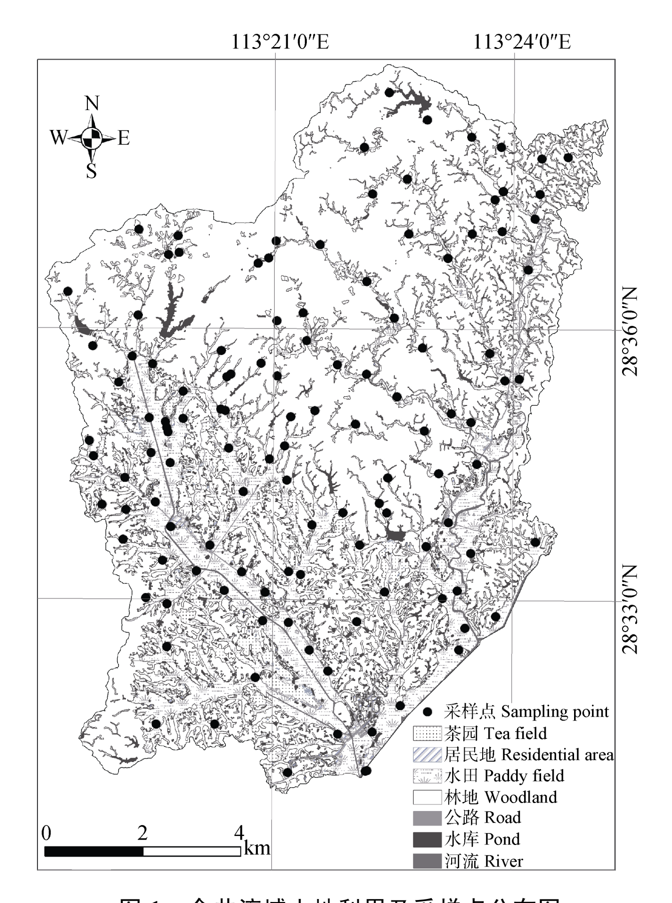



图 1　金井流域土地利用及采样点分布图
Fig. 1　Sampling points and land use types in Jinjing Catchment

### 1.3　数据处理

采用普通 Kriging 插值方法分析井水中 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 的空间分布特征。在进行 Kriging 插值时, 需要对数据进行预处理, 使其符合正态分布。数据预处理阶段首先要剔除异常值。有许多识别和处理异常值的方法, 这里采用的是阈值法。所谓阈值法[12]是指采用阈值($\bar{z}\pm 3s$)来识别异常值, 其中, $\bar{z}$ 表示样点值的平均值, $S$ 表示标准差。超过了该阈值的样点值即认为是异常值, 并被阈值所取代。

在剔除异常值后, 对样本数据进行正态分布性检验。若不服从正态分布, 需采用对数转换、立方根、均方根、Box-Cox 转换、logit 转换等。通过数据分析, 本研究所采用的转换方法是 logit 转换[13], 其最大优点是可以通过对目标变量的转换, 很容易使数据线性化, 并在转回原值时仍能保持原始数据的最大值和最小值。logit 转换的公式如下:

$$z^{++}=\ln\left(\frac{z^{+}}{1-z^{+}}\right)\quad (0<z^{+}<1) \tag{1}$$

式中: $z^{+}$ 是标准化后的目标变量, 其范围在 0 到 1 之间。

$$z^{+}=\frac{z-z_{\min}}{z_{\max}-z_{\min}}\quad (z_{\min}<z<z_{\max}) \tag{2}$$

式中: $z_{\min}$、$z_{\max}$ 分别是样本数据 $z$ 的最小值和最大值。

通过检查偏度和峰度, 发现 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量原始数据不服从正态分布。经过 logit 转化后, 偏度和峰度都显著降低, 转化后的数据近似服从正态分布。然后分别计算 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量在春、夏、秋和冬季的变异函数并进行拟合。地统计学中用来拟合实际变异曲线图的理论模型有很多种, 如球状模型、指数模型、高斯模型、Stein 参数化的 Matérn 模型等[14]。当获得 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的变异函数的模拟模型后, 利用 Kriging 法根据已采样点观测值对研究区内未取样点的区域化变量进行最小误差估计, 从而得到整个研究区 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的空间分布图。本研究所有地统计分析都由 R 软件[14]完成。

### 1.4 井水水质评价标准

本研究涉及到的国家水质标准包括国家地表水标准(GB3838—2002)III类、国家地下水标准(GB/T 14848—93)III类和国家饮用水标准(GB5749—2006)，各标准对饮用水的标准值如表 1 所示。由表 1 可以看到，各标准对各项指标的要求各不相同。在国家地下水标准(GB/T14848—93)和国家饮用水标准(GB 5749—2006)中对 TN 和 TP 两个指标并没有设定标准，而在国家地表水标准(GB3838—2002)中，对 $NO_3^-$-N 设的标准值为 10 mg(N)·$L^{-1}$，而对 TN 设的标准值为 1.0 mg(N)·$L^{-1}$，TN 的标准值反而小于 $NO_3^-$-N 的标准值。因此，本文综合 3 个国家标准的基本要求，将金井流域浅层地下水中 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 的标准值分别定为 0.5 mg(N)·$L^{-1}$、10 mg(N)·$L^{-1}$、10 mg(N)·$L^{-1}$ 和 0.2 mg(P)·$L^{-1}$，超过此阈值即视为被污染。

**表 1 国家相关水质标准对饮用水中 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 的标准值**

Table 1 Chinese water quality standards for $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP in drinking water

| 指标 Index | 国家地表水标准III类 Class III of National Environmental Quality Standard for Surface Water (GB 3838—2002) | 国家地下水标准III类 Class III of National Environmental Quality Standard for Groundwater (GB/T 14848—93) | 国家饮用水标准 National Environmental Quality Standards for Drinking Water (GB 5749—2006) | 本研究 This study |
|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$-N [mg(N)·$L^{-1}$] | 1.0 | 0.2 | 0.5 | 0.5 |
| $NO_3^-$-N [mg(N)·$L^{-1}$] | — | 20 | 10 (地下水 20, 20 for groundwater) | 10 |
| TN [mg(N)·$L^{-1}$] | 1.0 | — | | 10 |
| TP [mg(P)·$L^{-1}$] | 0.2 | — | | 0.2 |

## 2 结果与分析

### 2.1 井水水质季节动态变化特征

农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的描述性统计分析见表 2。从表中可以看出，$NH_4^+$-N 在全年变化不显著，其平均值为 0.05~0.10 mg(N)·$L^{-1}$，其超标率为 2.3%。$NO_3^-$-N 在 7 月份的平均值最高，为 4.906 mg(N)·$L^{-1}$，其次为 1 月份，为 3.997 mg(N)·$L^{-1}$，而 4 月份和 11 月份之间没有显著差异，分别为 2.980 mg(N)·$L^{-1}$ 和 3.046 mg(N)·$L^{-1}$；$NO_3^-$-N 的超标率为 10.4%。TN 也是在 7 月份的平均值最高，为 5.058 mg(N)·$L^{-1}$，其次为 1 月份和 11 月份，其值分别为 4.701 mg(N)·$L^{-1}$ 和 3.926 mg(N)·$L^{-1}$，最小的是 4 月份，其值为 3.364 mg(N)·$L^{-1}$；TN 的超标率为 9.5%。TP

**表 2 金井流域农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的描述性统计分析**

Table 2 Descriptive statistics of $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP concentrations in well water of Jinjing Catchment

| 变量 Variable | 季节 Season | 取样时间 (年-月) Sampling time (year-month) | 样本数 Sample number | 最小值 Minimum | 中位数 Median | 平均值 Mean | 最大值 Maximum | 标准差 Standard deviation | 标准误 Standard error | 变异系数 Coefficient of variation (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 铵态氮 $NH_4^+$-N mg(N)·$L^{-1}$ | 春 Spring | 2013-04 | 122 | 0.001 | 0.011 | 0.079a | 6.328 | 0.576 | 0.052 | 735.23 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | 120 | 0.001 | 0.012 | 0.078a | 4.846 | 0.448 | 0.041 | 580.91 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | 118 | 0.001 | 0.004 | 0.103a | 6.504 | 0.622 | 0.057 | 606.24 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | 121 | 0.001 | 0.024 | 0.055a | 1.692 | 0.182 | 0.017 | 332.39 |
| 硝态氮 $NO_3^-$-N mg(N)·$L^{-1}$ | 春 Spring | 2013-04 | 122 | 0.003 | 2.017 | 2.980a | 13.972 | 2.973 | 0.269 | 99.76 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | 120 | 0.001 | 2.108 | 4.906b | 29.412 | 6.311 | 0.576 | 128.65 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | 118 | 0.001 | 1.629 | 3.046a | 11.715 | 3.320 | 0.306 | 109.02 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | 121 | 0.001 | 2.523 | 3.997ab | 14.817 | 4.078 | 0.371 | 102.03 |
| 总氮 Total N mg(N)·$L^{-1}$ | 春 Spring | 2013-04 | 122 | 0.050 | 2.267 | 3.364a | 15.387 | 3.288 | 0.298 | 97.74 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | 120 | 0.050 | 2.507 | 5.058b | 30.372 | 6.137 | 0.560 | 121.33 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | 118 | 0.202 | 2.259 | 3.926ab | 19.788 | 4.464 | 0.411 | 113.69 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | 121 | 0.050 | 2.579 | 4.701ab | 27.827 | 5.411 | 0.492 | 115.10 |
| 总磷 Total P mg(P)·$L^{-1}$ | 春 Spring | 2013-04 | 122 | 0.010 | 0.010 | 0.031a | 0.598 | 0.063 | 0.006 | 203.88 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | 120 | 0.010 | 0.035 | 0.166b | 4.418 | 0.521 | 0.048 | 313.58 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | 118 | 0.010 | 0.054 | 0.126ab | 3.557 | 0.379 | 0.035 | 300.72 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | 121 | 0.010 | 0.043 | 0.080ab | 0.971 | 0.123 | 0.011 | 154.27 |

数值后不同字母表示在 5%置信水平下差异达显著水平。Different letters in the same column indicate significant difference at $P < 0.05$.

也是在 7 月份的平均值最高, 其值为 0.166 mg(P)·$L^{-1}$, 其次为 11 月份和 1 月份, 其值分别为 0.126 mg(P)·$L^{-1}$ 和 0.080 mg(P)·$L^{-1}$, 4 月份值最低, 为 0.031 mg(P)·$L^{-1}$; TP 的超标率为 7.9%。

从以上分析可以看出, $NO_3^-$-N、TN 和 TP 这 3 个指标均在 7 月份即夏季达最高, 而在 4 月份即春季最低, 并且两个季节之间的变化具有显著性。这可能与农户活动有关。从 4 月底开始, 农民开始种植水稻, 所施入的尿素和复合肥等随降雨渗漏进入浅层地下水, 并在 7 月份达最高。徐春英等[15]研究结果显示, 地下水 $NO_3^-$-N 含量与施肥有关。另外, 有研究显示, 气候因素之降水对地下水水质具有直接影响[16]。通过对研究区井水 TN 和 TP 含量与降水量的动态资料进行对比分析, 发现 TN 和 TP 含量与降水量的变化有紧密联系。2013 年全年降水量为 1 227 mm, 而 5 月份和 6 月份降水量达 542 mm, 施入土壤中的氮、磷等化肥在雨水的淋溶作用下进入地下水, 导致农户井水中的 TN 和 TP 含量随之增高。而 $NH_4^+$-N 在全年变化不显著, 可能是由于土壤吸附的作用。杜臻杰等[17]研究表明土壤剖面中 $NH_4^+$-N 含量基本上是由土壤上层至土壤下层呈逐渐递减趋势, 认为 $NH_4^+$-N 容易被表层土壤所吸附, 不易在土壤剖面中移动, 因而不易迁移至地下水中, 导致地下水中的 $NH_4^+$-N 含量趋于稳定。

## 2.2　井水水质空间变异性

通过 logit 转换后的农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量在各季节的半方差函数所拟合的理论变异函数模型参数如表 3 所示。使用 Stein 参数化的 Matérn 模型能较好地拟合农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的半方差函数。各变量的块金值在各季节都为 0, 即块金值与基台值的比值为 0, 说明农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 在各季节都具有较强的空间自相关性。从变程来看, 除 $NH_4^+$-N 在夏季的变程为 2 609 m 外, 其余各变量在各季节的变程各不相同, 并在 1 000 m 以内, 表明这 4 个变量在各季节分别在不同尺度范围内表现出空间自相关性。

**表 3　通过 logit 转换后的金井流域农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 的半方差函数模型参数**
Table 3　Model parameters for semivariograms of the logit-transformed $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP concentrations in well water of Jinjing Catchment

| 变量 Variable | 季节 Season | 取样时间(年-月) Sampling time (year-month) | 模型 Model | 块金值 Nugget | 基台值 Sill | 变程 Range (m) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 铵态氮 $NH_4^+$-N | 春 Spring | 2013-04 | stein | 0 | 1.29 | 709 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | stein | 0 | 1.45 | 2 609 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | stein | 0 | 3.76 | 576 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | stein | 0 | 5.87 | 388 |
| 硝态氮 $NO_3^-$-N | 春 Spring | 2013-04 | stein | 0 | 2.37 | 826 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | stein | 0 | 6.54 | 379 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | stein | 0 | 5.22 | 686 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | stein | 0 | 5.61 | 778 |
| 总氮 Total N | 春 Spring | 2013-04 | stein | 0 | 1.82 | 875 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | stein | 0 | 3.40 | 211 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | stein | 0 | 1.55 | 115 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | stein | 0 | 3.67 | 808 |
| 总磷 Total P | 春 Spring | 2013-04 | stein | 0 | 16.12 | 203 |
| | 夏 Summer | 2013-07 | stein | 0 | 10.50 | 615 |
| | 秋 Autumn | 2013-11 | stein | 0 | 1.09 | 659 |
| | 冬 Winter | 2014-01 | stein | 0 | 2.61 | 624 |

## 2.3　井水水质空间分布特征

农户井水中 2013—2014 年度 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 在整个流域随季节变化的空间分布特征分别如图 2 所示。从图中可以看出, 农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量都具有斑块状分布, 而斑块的位置、大小和形状各不相同, 表明影响 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 污染时空分布的自然因素和人为因素虽然都起作用, 但在不同方向和不同尺度上表现出不同的影响力。$NH_4^+$-N 和 TP 在全年的斑块分布呈现出随机性。而纵观 $NO_3^-$-N 和 TN 全年的空间分布, 发现 $NO_3^-$-N 和 TN 的空间分布与研究区地形以及土地利用方式有关, $NO_3^-$-N 和 TN 在地势较低、土地利用方式为水田和茶园的地方含量较高, 而在地势较高、种植马尾松林、杉木和油茶等的林地含

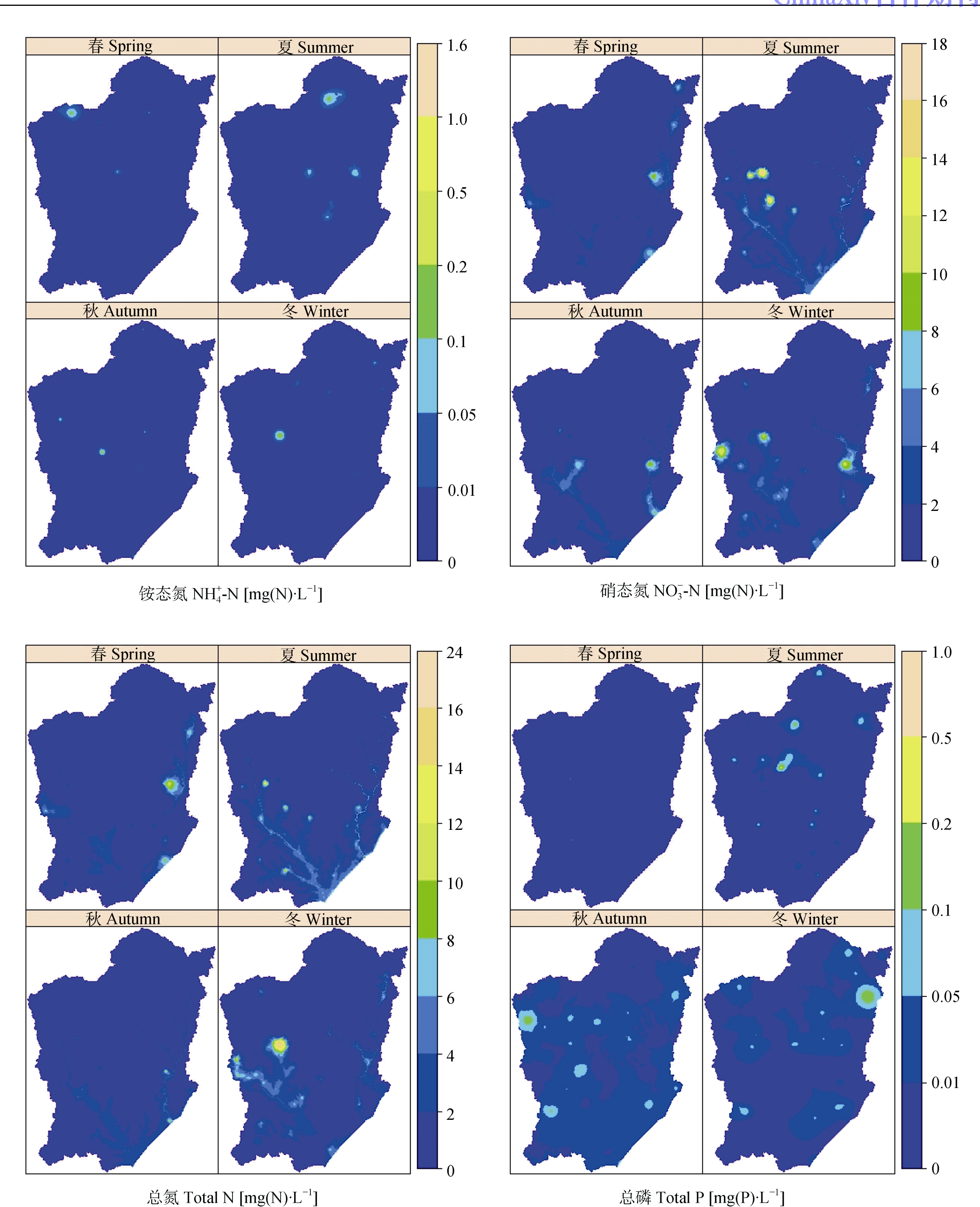



图 2 金井流域农户井水 $NH_4^+$-N、$NO_3^-$-N、TN 和 TP 含量的空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution maps of $NH_4^+$-N, $NO_3^-$-N, TN and TP concentrations in well water of Jinjing Catchment

量较低。林海涛等[18]研究也表明，土地利用类型对地下水 $NO_3^-$-N 含量影响较大。

从空间变异系数来看(表 2)，农户井水 $NH_4^+$-N 的变异系数明显高于 $NO_3^-$-N 和 TN，尤以 4 月份最高。这是因为 $NH_4^+$-N 易被土壤吸附，不易迁移，因此导致在不同地方的含量差异比较大。$NO_3^-$-N 和 TN 的变异系数比较稳定，在 100%左右上下波动。TP 的变异系数在 $NH_4^+$-N 和 $NO_3^-$-N 之间，并在 1 月份最小。从 $NH_4^+$-N/TN(1%~3%)和 $NO_3^-$-N/TN(78%~97%)来看，农户井水中 N 主要以 $NO_3^-$-N 的形式存在。这可能是因为 $NH_4^+$-N 在从地表土壤向地下水迁移的过程中，一部分被土层吸附，一部分通过微生物氧化

为 $NO_3^-$-N, 导致井水中的 N 以 $NO_3^-$-N 为主。

农户井水 TP 的变化范围为 0.031~0.166 mg(P)·$L^{-1}$。一般而言, 磷在土壤中易被固定, 迁移较困难, 淋洗也比氮淋洗弱[19–20], 因此井水中 TP 含量比较低, 基本达到饮用水标准。

## 3　讨论与结论

地下水循环是一个复杂的过程, 其污染物质的产生、迁移和转化是多种因素相互作用的结果, 农户井水中 TN 和 TP 含量的时空分布特征与研究区域不同时间和空间位置上的各种物理、化学、生物过程以及气候变化、土地利用方式、水文条件等有着重要的联系。从气候区域来看, 在湿润气候区, 如澳大利亚 Tasmania 集约化牧场[21], 降水多, 地下水水位比较浅, 降水易于下渗到地下水, 并对土壤中的 $NO_3^-$-N 进行淋溶, 因此地下水中 $NO_3^-$-N 含量随着冬季第一次降水而出现峰值, 而随着雨季降水的持续, 下渗水中的 $NO_3^-$-N 含量降低, 对地下水的 $NO_3^-$-N 产生稀释作用, 引起雨季地下水 $NO_3^-$-N 含量的降低; 而在半湿润气候区, 如云南抚仙湖水稻–大蒜(小麦)田[22]和四川中部丘陵菜地[23], 降水少, 地下水水位比较深, 只有雨季的较强降水才能下渗到地下水, 同时对土壤中的 $NO_3^-$-N 进行淋溶, 从而引起雨季或雨季过后的地下水 $NO_3^-$-N 含量高于雨季前期[24]。

农业施肥是影响地下水氮磷浓度的另一关键因素[25–26]。大量施用氮素化肥造成氮肥利用率不断下降, 使得地下水由于土壤硝酸盐的淋溶而被污染的潜在威胁日益增大。人工氮肥和有机肥均含有大量的氮化物, 进入土壤后以 $NH_4^+$-N 形式存在, 一部分被植物吸收, 一部分经硝化转变成 $NO_3^-$-N 随入渗水进入含水层, 另一部分被土壤吸附, 在灌溉条件下又可转化成 $NO_3^-$-N 而持续进入地下水[27]。

不同土地利用类型区地下水氮磷含量也不同。赵同科等[28]比较了菜地、粮田、果园和养殖 4 种土地利用类型地下水 $NO_3^-$-N 含量, 其中菜地种植区地下水超标率最高, 为 55.1%, 果园其次, 为 43.3%, 粮田为 34.5%, 养殖 17.9%。另外, 土地利用空间分布格局对流域氮素的迁移与净化有重要影响。刘园园等[29]研究发现, 在一个小流域中即使不改变耕作活动和类型, 仅改变土地利用类型, 也依然能够改变其 TN 流失情况。

本研究表明, 在季节动态变化上, 亚热带农业小流域农户井水 $NH_4^+$-N 在全年变化不显著, 这主要与土壤的吸附有关; 而 $NO_3^-$-N、TN 和 TP 这 3 个指标均在夏季达到最高, 春季最低, 这主要与农业施肥活动和降水条件有关。在空间分布上, $NO_3^-$-N 和 TN 全年的空间分布与研究区地形和土地利用方式有关, 在东南部和西南部地势较低的水稻种植区含量较高, 而在北部地势较高的林地含量较低。而 $NH_4^+$-N 和 TP 的空间变异性高于 $NO_3^-$-N 和 TN, 这主要是由于 $NH_4^+$-N 易被土壤吸附, 而磷素在土壤中易被固定, 迁移较困难, 导致 $NH_4^+$-N 和 TP 在不同地方的含量差异比较大。从全年全流域整体情况来看, 亚热带农业小流域农户井水中 N 主要以 $NO_3^-$-N 的形式存在, 这主要是由于 $NH_4^+$-N 在从地表土壤向地下水迁移的过程中, 一部分被土层吸附, 一部分通过微生物氧化为 $NO_3^-$-N, 导致井水中的 N 以 $NO_3^-$-N 为主。

## 参考文献　References


[1] Aslan S, Cakici H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1/2): 253–258

[2] Basu A, Johnson T M. Determination of hexavalent chromium reduction using Cr stable isotopes: Isotopic fractionation factors for permeable reactive barrier materials[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(10): 5353–5360

[3] Knobeloch L, Salna B, Hogan A, et al. Blue babies and nitrate-contaminated well water[J]. Environmental Health Perspectives, 2000, 108(7): 675–678

[4] Ward M H, Brender J D. Drinking water nitrate and health[M]//Nriagu J O. Encyclopedia of Environmental Health. Burlington: Elsevier, 2011: 167–178

[5] Buss S R, Herbert A W, Morgan P, et al. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2004, 37(4): 347–359

[6] 蔡文静, 常春平, 宋帅, 等. 德州地区地下水中磷的空间分布特征及来源分析[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(4): 456–464
Cai W J, Chang C P, Song S, et al. Spatial distribution and sources of groundwater phosphorus in Dezhou Region[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2013, 21(4): 456–464

[7] 张新钰, 辛宝东, 王晓红, 等. 我国地下水污染研究进展[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 415–422
Zhang X Y, Xin B D, Wang X H, et al. Progress in research on groundwater pollution in our country[J]. Earth and Environment, 2011, 39(3): 415–422

[8] Clague J C, Stenger R, Clough T J. Evaluation of the stable isotope signatures of nitrate to detect denitrification in a shallow groundwater system in New Zealand[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, 202: 188–197

[9] Schilling K E, Jacobson P J, Vogelgesang J A. Agricultural conversion of floodplain ecosystems: Implications for groundwater quality[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 153: 74–83

[10] Wang X M, Xing L J, Qiu T L, et al. Simultaneous removal of nitrate and pentachlorophenol from simulated groundwater using a biodenitrification reactor packed with corncob[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(4): 2236–2243
[11] Assegid Y, Melesse A M, Naja G M. Spatial relationship of groundwater-phosphorus interaction in the Kissimmee river basin, South Florida[J]. Hydrological Processes, 2015, 29(6): 1188–1197
[12] 何少华, 文竹青, 娄涛. 试验设计与数据处理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002: 127–128
He S H, Wen Z Q, Lou T. Experiment Design and Data Processing[M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2002: 127–128
[13] Hengl T, Heuvelink G B M, Stein A. A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression-kriging[J]. Geoderma, 2004, 120(1/2): 75–93
[14] R Development Core Team. R: A language and environment for statistical computing[EB/OL]. [2015-11-26]. http://www.r-project.org/
[15] 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 等. 山东潍坊地下水硝酸盐污染现状及 $\delta^{15}N$ 溯源[J]. 生态学报, 2011, 31(21): 6579–6587
Xu C Y, Li Y Z, Li Q Z, et al. Nitrate contamination and source tracing from $NO_3^-$-$\delta^{15}N$ in groundwater in Weifang, Shandong Province[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(21): 6579–6587
[16] 张婷, 陈世俭, 傅娇凤. 四湖地区地下水“三氮”含量及时空分布特征分析[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(9): 1295–1300
Zhang T, Chen S J, Fu J F. Analysis of three-nitrogen concentration and spatial-temporal distribution of ground-water in Sihu Region[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2014, 23(9): 1295–1300
[17] 杜臻杰, 陈效民, 张佳宝, 等. 长期施肥对典型旱地红壤中硝态氮和铵态氮时空变异的影响[J]. 土壤通报, 2010, 41(3): 611–616
Du Z J, Chen X M, Zhang J B, et al. Time-spatial variability of nitrate and ammonium in dry land of typical red soil under long-term fertilization[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41(3): 611–616
[18] 林海涛, 江丽华, 宋效宗, 等. 山东省地下水硝酸盐含量状况及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 353–357
Lin H T, Jiang L H, Song X Z, et al. Nitrate concentration of groundwater and its affecting factors in Shandong Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(2): 353–357
[19] Chen X M, Wo F, Chen C, et al. Seasonal changes in the concentrations of nitrogen and phosphorus in farmland drainage and groundwater of the Taihu Lake region of China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 169(1/4): 159–168
[20] Addiscott T M, Thomas D. Tillage, mineralization and leaching: Phosphate[J]. Soil and Tillage Research, 2000, 53(3/4): 255–273
[21] Holz G K. Seasonal variation in groundwater levels and quality under intensively drained and grazed pastures in the Montagu catchment, NW Tasmania[J]. Agricultural Water Management, 2009, 96(2): 255–266
[22] 李正兆, 高海鹰, 张奇, 等. 抚仙湖流域典型农田区地下水硝态氮污染及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 286–290
Li Z Z, Gao H Y, Zhang Q, et al. Nitrate pollution of groundwater and the affecting factors in typical farmlands of Fuxianhu Lake Catchment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 286–290
[23] 陈克亮, 朱晓东, 朱波, 等. 川中小流域地下水硝态氮的时空变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 1060–1064
Chen K L, Zhu X D, Zhu B, et al. Temporal and spatial variation of $NO_3^-$-N pollution in groundwater in small watershed of Central Sichuan Basin[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(4): 1060–1064
[24] 王庆锁, 顾颖, 孙东宝. 巢湖流域地下水硝态氮含量空间分布和季节变化格局[J]. 生态学报, 2014, 34(15): 4372–4379
Wang Q S, Gu Y, Sun D B. Spatial and seasonal variations of nitrate-N concentration in groundwater within Chao Lake watershed[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(15): 4372–4379
[25] 张亚丽, 张依章, 张远, 等. 太子河流域地表水和地下水硝酸盐污染特征及来源分析[J]. 中国生态农业学报, 2014, 22(8): 980–986
Zhang Y L, Zhang Y Z, Zhang Y, et al. Characteristics and potential sources of nitrate pollution in surface water and groundwater systems in Taizihe River Basin[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2014, 22(8): 980–986
[26] 马洪斌, 李晓欣, 胡春胜. 中国地下水硝态氮污染现状研究[J]. 土壤通报, 2012, 43(6): 1532–1536
Ma H B, Li X X, Hu C S. Status of nitrate nitrogen contamination of groundwater in China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, 43(6): 1532–1536
[27] 刘兴权, 许晶玉, 江丽华, 等. 山东省种植区地下水硝酸盐污染空间变异及分布规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1172–1179
Liu X Q, Xu J Y, Jiang L H, et al. Spatial variability and distribution pattern of groundwater nitrate pollution in farming regions of Shandong Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(6): 1172–1179
[28] 赵同科, 张成军, 杜连凤, 等. 环渤海七省(市)地下水硝酸盐含量调查[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 779–783
Zhao T K, Zhang C J, Du L F, et al. Investigation on nitrate concentration in groundwater in seven provinces (city) surrounding the Bo-Hai Sea[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 779–783
[29] 刘园园, 史书, 木志坚, 等. 三峡库区典型农业小流域水体氮磷浓度动态变化[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2014, 36(11): 157–163
Liu Y Y, Shi S, Mu Z J, et al. Dynamic changes of water nitrogen and phosphorus concentrations in a typical small agricultural watershed of the Three-Gorges Reservoir Region[J]. Journal of Southwest University: Natural Science Edition, 2014, 36(11): 157–163